

氏 名 原 隆一郎

学位(専攻分野) 博士(理学)

学位記番号 総研大乙第49号

学位授与の日付 平成10年3月24日

学位授与の要件 学位規則第4条第2項該当

学位論文題目 Selective Carbon-Carbon Bond Formation  
Reactions of Alkenylzirconocenes and  
Zirconacyclopentadienes

論文審査委員 主 査 教 授 小林 速男  
教 授 塩谷 光彦  
助 教 授 井上 克也  
助 教 授 山下 敬郎  
教 授 鈴木 啓介(東京工業大学)  
教 授 高橋 保(北海道大学)

## 第1章 導入

これまでの遷移金属錯体の化学は大部分が後周期遷移金属の化学であったのに対して、近年研究環境の技術的進歩とともに前周期遷移金属錯体の化学が国内外でたいへん盛んに研究され始めている。例えばジルコニウムでみると、簡便に用いることのできる低原子価ジルコニウム錯体の生成方法が確立した。かつては、 $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ を不均一系でナトリウムアマルガムなどを用いて還元して作っていたが、中でも1986年に根岸らによって $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ の*n*-BuLiによる還元的なブテン錯体の生成反応は低原子価ジルコノセンを発生させる非常に簡便な方法である。しかも広範囲の応用が可能であり多くの研究者によってそれを用いた反応が報告されるにいたって、現在ではほとんどの場合、低原子価ジルコニウム錯体の利用にはこの方法が用いられている。このような急激な発展のため、 $\text{Cp}_2\text{ZrBu}_2$ は根岸試薬と呼ばれるようになってきている。

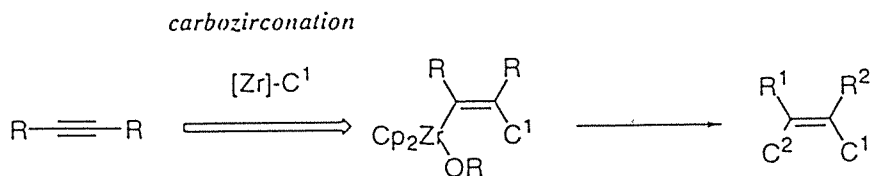
低原子価ジルコノセン錯体に不飽和結合を有する基質を2分子反応させると、酸化的カップリングによってジルコナサイクルが生成する。2分子の異なる基質をペア選択性よくカップリングさせるためには工夫が必要ではあるが、最近では多くの方法によって実現できている。様々なジルコナサイクルが容易に合成できることはわかってきたがその反応性に関してはまだ多くの研究が必要であり、現在もなお活発に研究されている。

## 第2章 アルケニルジルコニウム化合物を用いたカップリング反応

これまでアルケニルジルコニウム化合物の合成は、もっぱらアルキン分子に $\text{Cp}_2\text{Zr(H)Cl}$  (Schwartz試薬)を付加させて合成されてきた。同様のハイドロメタレーション反応はホウ素試薬やアルミニウム試薬を用いた報告例が特に多い。さらに、これらハイドロメタレーション反応の炭素-金属結合を利用した炭素-炭素結合生成反応も数多く報告されている。ハイドロメタレーション反応は応用例も多くたいへん有用な反応であるが、2置換の内部アルキンに対して適用しさらに炭素-炭素結合を生成したとしても最高3置換のオレフィンまでしか本質的に合成できない。これはハイドロメタレーション反応が水素を付加する反応だからである。

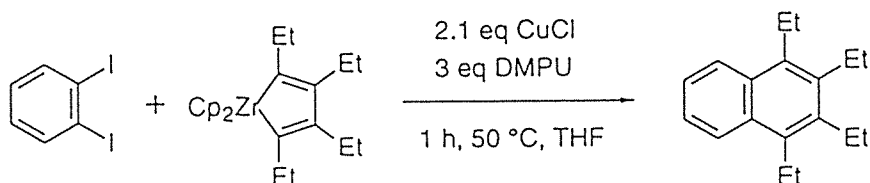
一方、アルキンに炭素と金属を付加させるカーボメタレーション反応は、まだ多くは知られておらず、アリル亜鉛化合物の付加反応や、活性アルキン類に対する有機銅試薬の1,4-付加反応などが知られているに過ぎない。

彼らはジルコナシクロペンテン、もしくはジルコノセンアセチレン錯体を用いたアルキン類の立体選択的カーボジルコネーション反応を見だし報告してきた。そしてここでは応用として、one-potで炭素鎖を2つ内部アルキンに付加する反応を開発することができた。この一連の反応は合成的にもたいへん簡便であり、高収率で立体選択的に4置換オレフィンを合成することのできる有用な反応である。



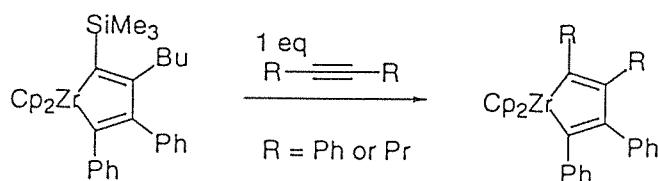
### 第3章 ジルコナシクロペンタジエンとジハロ芳香族化合物とのカップリング反応

塩化銅(I)/パラジウム触媒という条件でアルケニルジルコニウム化合物が芳香族ハロゲン化合物との反応で高収率でカップリング生成物を与えることを見いだした(第2章)。それに加え、2つの $sp^2$ -炭素-ジルコニウム結合をもつジルコナシクロペンタジエンが $o$ -ジヨードベンゼンと反応してナフタレン誘導体を与える反応を見いだした。これは、縮合環を直接増やして多環式芳香族化合物を合成するたいへん興味深い新しいタイプの方法であり、複素環やアントラセン類の合成にも適用することができることを述べている。

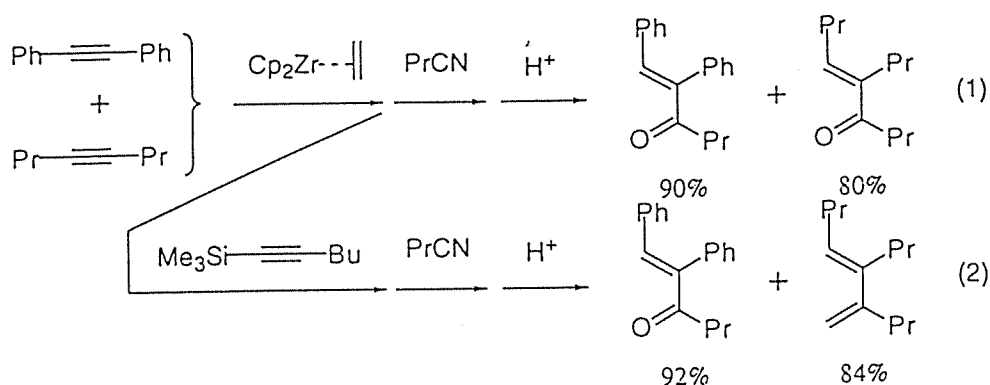


### 第4章 ジルコナシクロペンタジエンの $\beta, \beta'$ -炭素炭素結合の切断反応

これまでジルコナシクロペンタンおよびジルコナシクロペンテンで選択的な $\beta, \beta'$ -炭素-炭素結合の切断反応は知られており、上述2章および3章の中でも利用している。しかし、ジルコナシクロペンタジエンでは同様な炭素-炭素結合が切断される例は知られておらず、熱的に安定なジルコナシクロペンタジエンではそのような反応は起こらないだろうと考えられてきた。しかし、ここでは、 $\alpha$ -位にtrimethylsilyl基や $t$ -butyl基のようなかさ高い置換基を持つジルコナシクロペンタジエンで同様な炭素炭素結合の切断が起こることを見いだした。また、切断の起こるジルコナシクロペンタジエンを起こらないものと分類上分けるために知見を集め、このことを利用した興味深い置換基識別反応を見いだした。

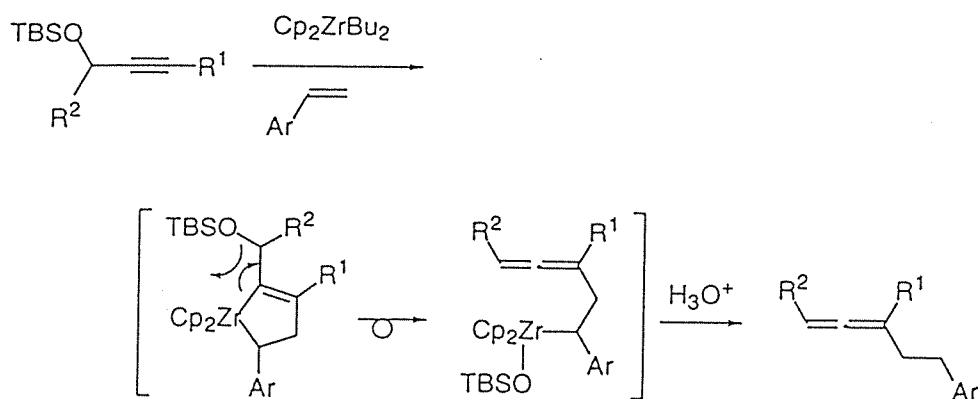


Diphenylacetyleneと4-octyneとの混合物を式(1)の様な順序で処理すると、どちらも生成物は $\alpha, \beta$ -不飽和ケトンであるが、エチレン錯体で処理した後に1-trimethylsilyl-1-hexyne、ニトリルで処理していく(式2)と、diphenylacetyleneからは $\alpha, \beta$ -不飽和ケトンが、4-octyneからはジエンが選択的に得られた。2つの出発アセチレンが与えるジルコナシクロペンタジエン中間体の炭素-炭素結合切断が起こるかいないかによって、カップリングのパートナーが選択される。



## 第5章 ジルコナサイクルを経由するアレンの生成反応

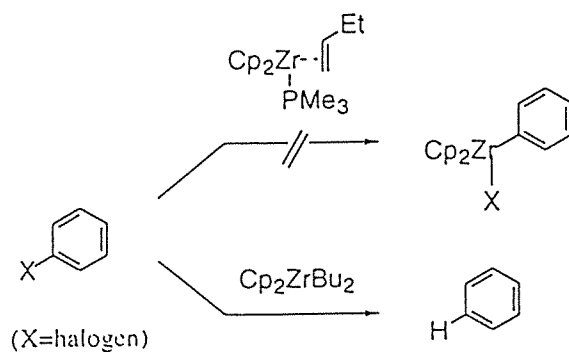
ジルコノセンエチレン錯体とアリルエーテルとの反応ではエチレンのアリル化生成物を与えることを以前報告しており、ここではプロパルギルエーテルとの反応によるアレンの生成反応を試みた。



エチレンのみならず、スチレンでも良好に酸化的カップリング生成物を経た後に、アレン誘導体を与えた。

## 第6章 ジアルキルジルコノセンによるハロゲン化芳香族化合物の還元反応

ジルコノセンジブチルとアルケニルハライドとの反応で低原子価ジルコニウム錯体への酸化的付加生成物を与えることを以前報告した。そこで芳香族ハライドに対し同様な酸化的付加反応を試みたところ、そのような反応が進行していることは認められなかった。しかしながら、高選択的に脱ハロゲンの還元反応が進行することを見いだした。また、触媒量のジルコノセンで還元反応が進行することがわかった。



これまでほとんどの還元反応で選択的に脱ヨウ素化をすることが困難な *p*-

bromiodobenzeneを基質に用いて、ここで*n*-BuMgCl/Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>(cat.)という条件で還元反応を試みたところ、驚くことに98%という高収率（すなわち高選択的）でブロモベンゼンが生成した。条件を最適化すると、臭素が還元された生成物、もしくは2つのハロゲンが同時に還元された生成物は全く確認されなかった。

## 論文の審査結果の要旨

原隆一郎氏の提出論文の題名は「Selective Carbon-Carbon Bond Formation Reactions of Alkenylzirconocenes and Zirconacyclopentadienes (アルケニルジルコノセンおよびジルコナシクロペンタジエンを用いる選択的な炭素-炭素結合生成反応)」である。従来、遷移金属錯体の化学は主に後周期遷移金属を対象としたものであったが、最近、前周期遷移金属の化学が盛んに研究されるようになった。原氏の研究したジルコニウムについては、10年ほど以前、根岸らによってジルコノセン錯体 $Cp_2ZrBr_2$ が開発され、広範囲の応用がなされている。この錯体は $sp^2C$ とZr-C結合を形成し、不飽和結合を有する基質を二分子反応させると、ジルコナサイクルが生成する事が知られている。しかし、その反応性に関しては未だ多くの研究が必要であり、現在活発な研究がなされている。本論文は7章よりなり、第1章では、従来の $Cp_2Zr$ 錯体を用いたC-C結合形成、ジルコナサイクルの生成に関するこれまでの研究が紹介されている。第2章から第6章では、原氏の研究成果が述べられている。第2章では、アルケニルジルコニウム化合物を用いたカップリング反応により、one-potで炭素結合鎖を2つ内部アルキンに付加する反応について述べている。この反応は合成的に大変簡便であり、高収率に立体選択的に4置換オレフィンを合成できる有用な反応である。第3章では、根岸試薬により合成されるジルコナシクロペンタジエンとジハロ芳香族化合物とのカップリング反応について述べている。これは縮合環を直接増やし、多環式芳香族化合物の新しい合成法となるものである。また、生成分子の構造解析を行い、その構造の詳細を記述している。従来はジルコナシクロペンタジエンは安定であり、炭素-炭素結合が切断されるとは予想されていなかったが、第4章ではジルコナシクロペンタジエンの $\beta, \beta'$ -炭素炭素結合の切断反応とそれを利用した置換基識別反応を見出し、それらについて記述している。また、第5章ではジルコナサイクルを経由するアレンの生成反応、第6章ではジアルキルジルコノセンによるハロゲン化芳香族化合物の還元反応が述べられている。最後に、これらの簡便な要約がなされている。

上記の様に原氏は $Cp_2Zr$ 錯体を用い、多くの興味深い合成化学的研究を行っている。その研究成果は既に21報におよぶ論文として報告されており、審査委員全員一致して審査に合格したものと判定した。

口述試験については、約二時間、学位申請者が学位論文内容について説明し、同時に審査員との間に質疑応答がなされた。申請者による研究内容の説明は学位論文にほぼ従い、申請者によるジルコノセンを用いた新たな有機合成反応の基礎的研究について述べられた。即ち、アルケニルジルコニウム化合物を用いたカップリング反応により、高収率に立体選択的に4置換オレフィンを合成する反応、縮合環を直接増やし、多環式芳香族化合物の新しい合成法となるジルコナシクロペンタジエンとジハロ芳香族化合物とのカップリング反応および生成分子の構造解析、ジルコナシクロペンタジエンの $\beta, \beta'$ -炭素炭素結合の切断反応等、申請者による豊富な研究成果が述べられた。これらを通し、申請者は合成化学の分野について、深い学力を備えていることを伺う事ができた。また、公開発表会においても、研究内容を充分整理して発表し、高い研究能力を有するものと判定された。また、学位論文は英語で書かれており、既に多くの英文論文を発表している。このことから、英語についての能力も十分であると認定された。

以上により、口述試験、公開発表会の最終試験を合格したものと判定した。